

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-106782

(43)Date of publication of application : 17.04.2001

(51)Int.Cl.

C08G 73/00

C08L 79/00

H05B 33/14

H05B 33/22

(21)Application number : 11-283577

(71)Applicant : CHEMIPROKASEI KAISHA LTD

(22)Date of filing : 04.10.1999

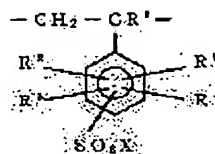
(72)Inventor : KIDO JUNJI
MORI TOSHITAKA
SUZUKI TAKAYUKI

(54) NEW POLYMER COMPLEX AND ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new polymer complex and to obtain an organic electroluminescent element of which the work function is enlarged to increase injection efficiency of Hall and to reduce a driving voltage by improving with using the new polymer complex to a buffer layer of Hall transport layer.

SOLUTION: This polymer complex is composed of (A) polyanilines and (B) polystyrene-based sulfonic acids having a recurring unit represented by general formula (1) (R1 is H or methyl; R2, R3, R4 and R5 are each a group independently selected from the group composed of H and alkyl; and X is selected from the group composed of H and an alkali metal). The electroluminescent element comprises the polymer complex.



..... (1)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-106782

(P2001-106782A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001.4.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 G 73/00		C 0 8 G 73/00	3 K 0 0 7
C 0 8 L 79/00		C 0 8 L 79/00	4 J 0 0 2
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A 4 J 0 4 3
33/22		33/22	D

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-283577

(22) 出願日 平成11年10月4日 (1999.10.4)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成11年5月8日
社団法人繊維学会発行の「繊維学会予稿集1999 (G)」
に発表

(71) 出願人 394013644

ケミプロ化成株式会社

兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3
号

(72) 発明者 城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(72) 発明者 森 利隆

山形県米沢市太田町2丁目1-16 サニー
タウン太田B-113

(74) 代理人 100094466

弁理士 友松 英爾 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規高分子錯体およびそれを用いたエレクトロルミネッセント素子

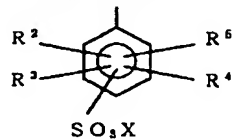
(57) 【要約】

【課題】 ①新規高分子錯体の提供、②有機エレクトロルミネッセント素子において、ホール輸送層の緩衝層に新規高分子錯体を用いて改良することにより、仕事関数を大きくしてホールの注入効率を上げ、駆動電圧を下げた有機エレクトロルミネッセント素子の提供。

【解決手段】 (A) ポリアニリン類と (B) 下記一般式 (1)

【化1】

$-\text{CH}_2-\text{CR}^1-$



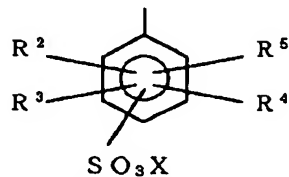
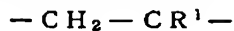
..... (1)

らなる高分子錯体およびそれを用いたエレクトロルミネッセント素子。

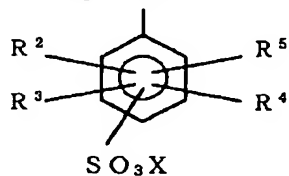
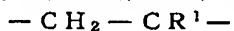
(式中、R¹は水素またはメチル基、R²、R³、R⁴およびR⁵は水素およびアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、Xは水素およびアルカリ金属よりなる群から選ばれたものである。)で示される繰り返し単位をもつポリスチレン系スルホン酸類とか

【特許請求の範囲】

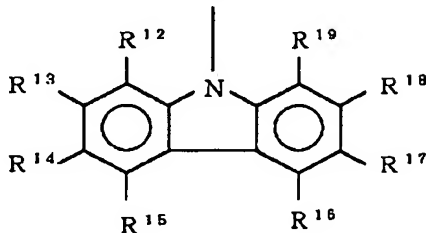
【請求項1】 (A) ポリアニリン類と (B) 下記一般



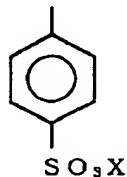
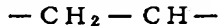
(式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は水素およびアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 X は水素およびアルカリ金属よりなる群から選ばれたものである。)で示される繰り返し単位をもつポリスチレン系スルホン酸類とか



(式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は水素およびアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 X は水素およびアルカリ金属よりなる群から選ばれたものである。)で示され



(式中、 R^{11} は水素またはメチル基、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} および R^{19} は、水素、アルキル基、ジアルキルアミノ基およびシアノ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。)で示される繰り返し単位とをもつポリ(ス



(式中、 X は水素およびアルカリ金属よりなる群から選ばれたものである。)で示される繰り返し単位をもつポリスチレン系スルホン酸および/または前記式(3)で

式(1)

【化1】

..... (1)

らなる高分子錯体。

【請求項2】 前記ポリスチレン系スルホン酸類が、下記一般式(1)

【化2】

..... (1)

る繰り返し単位をもつスチレンスルホン酸類の単独重合体および/または前記一般式(1)で示される繰り返し単位と下記一般式(2)

【化3】

..... (2)

チレン系スルホン酸/N-ビニルカルバゾール系)共重合体である請求項1記載の高分子錯体。

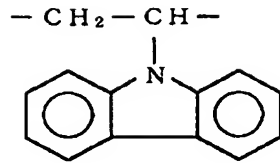
【請求項3】 前記ポリスチレン系スルホン酸類が下記一般式(3)

【化4】

..... (3)

示される繰り返し単位と下記式(4)

【化5】



..... (4)

で示される繰り返し単位とを有するポリ（スチレンスルホン酸-N-ビニルカルバゾール）共重合体である請求項1または2記載の高分子錯体。

【請求項4】 エレクトロルミネッセント素子において、陽極の内側に陽極バッファ層として請求項1～3いずれか記載の高分子錯体を用いたことを特徴とするエレクトロルミネッセント素子。

【請求項5】 陽極バッファ層が多孔質である請求項4記載のエレクトロルミネッセント素子。

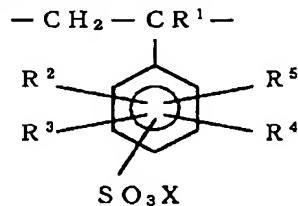
【発明の詳細な説明】

【0001】

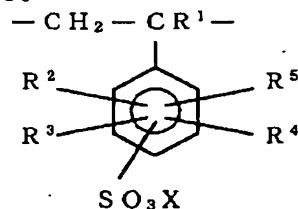
【発明の属する技術分野】本発明は、新規高分子錯体およびそれを用いたエレクトロルミネッセント素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、有機エレクトロルミネッセント素



（式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は水素およびアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 X は水素およびアルカリ金属よりなる群から選ばれたものである。）で示される繰り返し単位をもつポリスチレン系スルホン酸類とからなる高分子錯体に関する。



（式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は水素およびアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 X は水素およびアルカリ金属よりなる群から選ばれたものである。）で示され

子におけるホール輸送層の緩衝層として導電性ポリマーを使用しているが、ホール注入効率が不十分で駆動電圧を高くしないと満足する発光が得られない傾向があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第一の目的は、新規高分子錯体を提供する点にある。

【0004】本発明の第二の目的は、有機エレクトロルミネッセント素子において、ホール輸送層の緩衝層を改良することにより、仕事関数を大きくしてホールの注入効率を上げ、駆動電圧を下げた有機エレクトロルミネッセント素子を提供する点にある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の第一は、（A）ポリアニリン類と（B）下記一般式（1）

【化6】

..... (1)

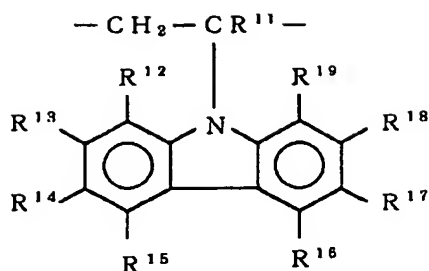
【0006】本発明における（B）成分であり、ドーパントとして働く前記ポリスチレン系スルホン酸類は、前記（A）成分のポリアニリン類のドーピング剤として機能するものであり、それは下記一般式（1）

【化7】

..... (1)

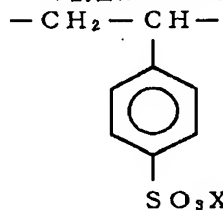
る繰り返し単位をもつスチレンスルホン酸類の単独重合体および／または前記一般式（1）で示される繰り返し単位と下記一般式（2）

【化8】



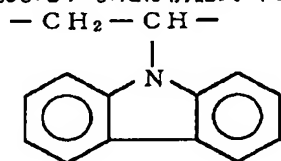
..... (2)

(式中、 R^{11} は水素またはメチル基、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} および R^{19} は、水素、アルキル基、ジアルキルアミノ基およびシアノ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。)で示される繰返し単位とをもつポリ(スチレン系スルホン酸/N-ビニルカルバゾール系)共重合体であることができる。前記ポリスチレン系スルホン酸類が共重合体の場合、前記一般式(2)を構成するモノマーの使用量は、通常40モル%以下である。N-ビニルカルバゾール系モノマーの割合が40モル%以上に



..... (3)

(式中、Xは水素およびアルカリ金属よりなる群から選ばれたものである。)で示される繰返し単位をもつポリスチレン系スルホン酸および/または前記式(3)で



..... (4)

で示される繰返し単位とを有するスチレンスルホン酸/N-ビニルカルバゾール共重合体であることが好ましい。この共重合体におけるビニルカルバゾールの使用量は40モル%以下である。

【0008】本発明における前記(B)成分であるポリスチレンスルホン酸類は、ポリアニリンに対するドーピング剤として機能するほか、積層構造体の接合性ホール輸送層との接合性を向上するのに大きく役立っている。

【0009】前記本発明高分子錯体は、通常、前記成分(B)のポリスチレン系スルホン酸類の存在下に、溶媒とくに水中でアニリン類を過硫酸アンモニウムなどを用いて酸化重合することにより得ることができるが、製造方法はこれに限定するものではない。

【0010】前記アニリン類としては、アニリンおよびアルキル置換アニリンを挙げることができる。置換基はアミノ基に対してパラ位でもオルソ位でもよく、当該個所の1個所のみに導入されていてもよいし、最大4個所

なると重合体の水溶性が悪化するので水溶液による製膜ができなくなるので、好ましくない。前記 $R^{12} \sim R^{19}$ のいずれかにアルキル基を用いると有機溶剤への溶解性が向上し、ジアルキルアミノ基が用いられると、発光が青色側にシフト(ブルーシフト)し、シアノ基を用いるとレッドシフトする。

【0007】本発明における(B)の前記ポリスチレン系スルホン酸類としては、とくに、下記一般式(3)

【化9】

示される繰返し単位と下記式(4)

【化10】

(すべてのパラ位とオルト位)のすべてに導入されていてもよい。アルキル基の炭素数は通常1~12である。炭素数があまり大きくなると重合が進みにくくなるので、好ましくは1~6、とくに好ましくは1~3であり、枝分かれのないものの方が好ましい。アニリン類の具体的化合物としては、アニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、2-プロピルアニリン、3-プロピルアニリン、2-ブチルアニリン、3-ブチルアニリンなどを挙げることができる。

【0011】本発明の(A)成分であるポリアニリン類は、前記アニリン類の重合体であり、通常常温固体の重合体であって、その分子量は、とくに制限はないが、通常2,000~100,000、好ましくは10,000~50,000、とくに好ましくは30,000~50,000である。

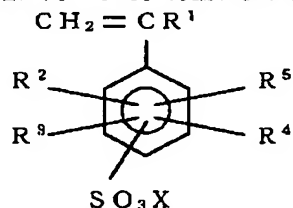
【0012】本発明の第二は、エレクトロルミネッセン

ト素子において、陽極の内側に陽極バッファ層として請求項1～3いずれか記載の高分子錯体を用いたことを特徴とするエレクトロルミネッセント素子に関する。

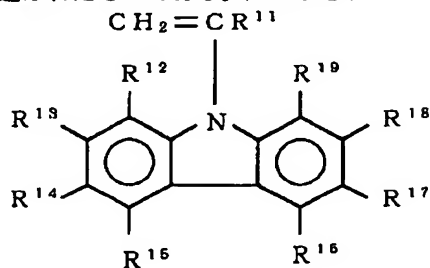
【0013】前記陽極バッファ層は、多孔質とすることが好ましい。陽極バッファ層を多孔質化するための手段はとくに制限するものではないが、「本発明の高分子錯体と混和性を示すが、高分子錯体は溶かさない溶媒に易溶性を示す配合物質」を、本発明の高分子錯体と共に共通溶媒に溶解して溶液をつくり、これをITO基板上に塗布、乾燥して薄膜形成後、前記配合物質のみを溶出する溶媒を用いて、配合物質のみを除去することにより、多孔質化することができる。

【0014】前記配合物質としては、例えばポリエチレンオキシド、ポリN、N-ジメチルアクリルアミド、ポリN、N-イソプロピルアクリルアミドなどを挙げることができ、これらポリエチレンオキシドなどを選択的に溶出する溶媒としてはジクロロメタンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素、メタノール、エタノールなどのアルコール、アセトン、ジメチルスルホキシドなどを挙げることができる。これら配合物質の配合量は、目的とする多孔質化の程度により任意に調節できるが、通常ポリアニン類に対して90重量%以下、好ましくは75重量%以下の割合で使用する。

【0015】このように陽極バッファ層を多孔質化することにより、陽極バッファ層の表面積が顕著に増大し、ホール注入効率が大幅に向上した。勿論、多孔質化



(式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は水素およびアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 X は水素およびアルカリ金属よりなる群から選ばれたものである。)で示され



(式中、 R^{11} は水素またはメチル基、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} および R^{19} は、水素およびアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。)で示されるビニルカルバゾール類との混合物を、通常の重合方法により重合することにより製造することができる。これらドーパ

は接着性向上にも大きく貢献している。

【0016】多孔質化にひきつづいて、アニーリングすることが好ましい。アニーリングに適した温度はホール輸送層を構成する材料のガラス転移点以上の温度、たとえばホール輸送層がポリビニルカルバゾールのときは230℃程度である。このアニーリング処理によりホール輸送層の上下の層との接着性を向上させるとともに、製膜後の膜表面の平滑化が達成でき、これにより電流密度を上げることができる。

【0017】前記ホール輸送層を形成する材料としては、ポリビニルカルバゾールのような高分子化合物のほか、N、N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)や、4,4'-[N,N'-ジ(α-ナフチル)-N,N'-ジフェニル]-1,1'-ジフェニルジアミン(α-NPD)などの低分子化合物など、従来からホール輸送層のために用いられている材料ならすべて使用可能である。

【0018】本発明のエレクトロルミネッセント素子の構造はとくに制限するものではないが、基本的には基板上に形成された透明電極たとえばITO上に陽極バッファ層、ホール輸送層、電子輸送性発光層および陰極よりなる構成を採ることができる。

【0019】本発明の(A)成分に対して、ドーパントポリマーとなる前記(B)成分のポリスチレン系スルホン酸類は、一般式(5)

【化11】

..... (5)

るスチレン系スルホン酸類を単独で、あるいは前記一般式(5)で示されるスチレン系スルホン酸類と下記一般式(6)

【化12】

..... (6)

トポリマーの分子量は通常2,000~2,000,000、好ましくは5,000~100,000、とくに好ましくは10,000~25,000である。

【0020】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

【0021】製造例1

ポリスチレンスルホン酸[PSS]の合成

窒素置換装置の付いた100mlのナス型フラスコに、
 p-スチレンスルホン酸ナトリウム3.8g(17mmol)、アゾビスイソブチロニトリル(以下AIBNと略す)0.03g(0.18mmol)及びジメチルスルホキシド(以下DMSOと略す)50mlを加え、均一溶液とした。この溶液を液体窒素中で凍結脱気窒素置換を3回行った。この後、窒素置換し振とう機を使用して60℃で24時間重合反応した。反応後、室温まで冷却し1000mlの酢酸エチルで生成した粗製のポリマーを回収した。得られたこのポリマーは、その後DMSOと酢酸エチルで再沈精製を2回行った。精製したポリマーは、真空下50℃で8時間乾燥を行い3.3gの白色の粉末として得られた(粗収率95.4%)。得られた白色粉末のうち2.0gを80mlの水に溶かし透析膜(Seamless Cellulose Tubing 三光純薬株式会社製)で作った袋に入れた。この袋を、1N塩酸1000mlの入った2000mlのビーカー中で8時間イオン交換処理を行った。さらに、同様の処理を8時間ごと2回くり返した。これにより、スルホン酸ナトリウムの部分からナトリウムを除去することができた。その後この膜は、2000mlのビーカーに移し、過剰に取り込まれている塩酸成分を取り除くために、攪拌しながら洗液が中性になるまで1000mlのイオン交換水で洗浄をくり返した。最後に、透析膜中の溶液にエタノールを加え、減圧下溶媒を回収した。得られた残渣を、真空下50℃で8時間乾燥し、褐色透明状のポリマーPSSを得た。1.2g(収率67%)。なおこのものを、テトラヒドロフラン(THF)に溶かしGPC分析を行ったところ分子量は13000(ポリスチレン換算)であった。理研計器社製表面分析装置(AC-1)で測定したイオン化ポテンシャルは5.0eVであり、ホール輸送剤としても適切なものであった。

【0022】製造例2

スチレンスルホン酸/ビニルカルバゾール共重合体[P(SS-co-VK(9:1))]の合成(1)

製造例1と同様な装置にp-スチレンスルホン酸ナトリウム4.0g(18mmol)、ビニルカルバゾール0.4g(2mmol)、AIBN0.04g(0.24mmol)及びDMSO50mlで共重合を行った。操作法は、製造例1と同様に行い粗製のコポリマーP[SS-co-VK(9:1)]3.50g(粗収率94.7%)を得た。この全量をイオン交換処理をし目的のコポリマー[P(SS-co-VK(9:1))]を2.28g(収率72.4%)で得た。このもののポリマー組成を測定したところ、スチレンスルホン酸(SS)とビニルカルバゾール(VK)の比率は、SS:VK=91:9であり仕込比率に一致していた。なおTH

Fに溶かしGPC分析を行ったところ、分子量は13500(ポリスチレン換算)であった。理研計器社製表面分析装置(AC-1)で測定したイオン化ポテンシャルは5.08eVであり、ホール輸送剤としても適切なものであった。このもののUVスペクトル(345nm)を図2に示した。

【0023】製造例3

スチレンスルホン酸/ビニルカルバゾール共重合体[P(SS-co-VK(8:2))]の合成(2)

製造例1と同様な装置にp-スチレンスルホン酸ナトリウム3.1g(14mmol)、ビニルカルバゾール1.2g(6mmol)、AIBN0.04g(0.24mmol)及びDMSO50mlで共重合を行った。操作法は、製造例1と同様に行い粗製のコポリマーP[SS-co-VK(8:2)]3.50g(収率87.9%)を得た。さらに、全量をイオン交換処理を行い1.97g(収率60.9%)の目的ポリマーを得た。このもののポリマー組成を測定したところ、スチレンスルホン酸(SS)とビニルカルバゾール(VK)の比率は、SS:VK=78:22であり仕込比率に一致していた。なおTHFに溶かしGPC分析を行ったところ、分子量は14500(ポリスチレン換算)であった。理研計器社製表面分析装置(AC-1)で測定したイオン化ポテンシャルは5.20eVであり、ホール輸送剤としても適切なものであった。

【0024】実施例1

高分子錯体[ポリアニリン水溶液PAni(PSS)]の合成(1)

50mlの3つ口フラスコに、過硫酸アンモニウム(APSと略す)0.23g(1mmol)と製造例1で得られたドーパントのPSS0.184gを入れ、水20mlで完溶させた。この溶液は、氷水浴で窒素雰囲気下0℃に冷却した。次に、これにアニリン0.1ml(1mmol)をメスピペットで秤量し滴下した。さらに同温度で24時間窒素気流下、化学酸化重合を行った。この反応液は、全量透析膜に入れ3000mlの蒸留水の入った5000mlビーカーに移し無機イオンの透析を行った。イオン交換水は、8時間ごとに3回交換した。この操作により、目的のポリアニリン0.3%水溶液PAni(PSS)を得た。また、このもののUVスペクトル(345nm)を図1に示した。今回作成したポリアニリン類の導電性の確認については、各精製工程でのポリアニリンを一部抜き取りフィルム化し、このものの紫外-可視吸収スペクトルを測定しその吸収曲線から判断した。

【0025】実施例2

高分子錯体[ポリアニリン水溶液PAni(PSS-co-VK(9:1))]の合成(2)

実施例1と同様な装置に、APS0.23g(1mmol)と製造例2で合成したコポリマー[P(SS-co-

—VK (9:1)]] 0.206 gを加え20 mlの水で溶かした。その後、実施例1と同じ操作により目的のポリアニリン0.3%水溶液PAni [PSS-co-VK (9:1)]を得た。

【0026】実施例3

高分子錯体 [ポリアニリン水溶液PAni [PSS-co-VK (7:3)]] の合成 (3)

実施例1と同様の装置に、APSO. 23 g (1 mmol)と製造例3で合成したコポリマー [P [SS-co-VK (7:3)]] 0.267 gを加え20 mlの水で溶かした。その後、実施例1と同じ操作にて目的のポリアニリン0.3%水溶液PAni [PSS-co-VK (7:3)]を得た。

【0027】実施例4

素子の作成 (1) [図3参照]

前もって処理の済んだITO (インジウム—チン—オキサイド) 層2を有する基板1 (シート抵抗 $15 \Omega/\square$) に対し、実施例1で合成したポリアニリンPAni (PSS) 水溶液をスピコート法で200 Åの厚みに成膜し、陽極バッファ層3とした。この基板は、その後真空加熱乾燥後ジクロロエタンに溶解したホール輸送剤のp-ビニルカルバゾール (以下PVKと略する) を、200 Åの厚みでスピコートしホール輸送層4とした。さらに、積層された基板は、230°Cにてアニル化し、これに真空蒸着法で電子輸送性発光層5のアルミニウムキノリン錯体 (以下Alqと略す) を 10^{-7} Torrの真空中で700 Åの厚みで蒸着した。最後に、陰極電極6 [マグネシウム—銀 (以下Mg-Agと略する)] を同圧力下で2000 Åの厚みに共蒸着した。発光領域は、縦、横それぞれ0.5 cmの正形状とした。この有機エレクトロルミネッセント素子においてITOを陽極、Mg-Agを陰極として、直流電圧を印加してガラス基板を通して発光を観察した。輝度はトプコン輝度計BM-8にて測定した。この時、素子からは緑色の発光が見られ、発光スペクトルからAlqが発光していることを確認した。輝度は、13 Vにおいて最高輝度 11300 cd/m^2 を示した。このものの電流密度—電圧特性の関係図を図4に、輝度—電圧特性の関係図を図5に、それぞれ白丸印で示す。また、図8と図9では、それぞれ黒丸印で示す。

【0028】実施例5

素子の作成 (2)

実施例4の方法に従い、実施例2で合成したポリアニリンPAni [PSS-co-VK (9:1)] 水溶液を用いた以外は、同様に素子化した。この素子に、直流電圧を印加したところAlqが発光していることを確認し、輝度を調べたところ13 Vにおいて最高輝度 11300 cd/m^2 を示した。このものの電流密度—電圧特性の関係図を図4に、輝度—電圧特性の関係図を図5に、それぞれ白四角印で示す。

【0029】実施例6

素子の作成 (3)

実施例4の方法に従い、実施例3で合成したポリアニリンPAni [PSS-co-VK (7:3)] 水溶液を用いた以外は、同様に素子化した。この素子に、直流電圧を印加したところAlqが発光していることを確認し、輝度を調べたところ12 Vにおいて最高輝度 13400 cd/m^2 を示した。このものの電流密度—電圧特性の関係図を図4に、輝度—電圧特性の関係図を図5に、それぞれ黒丸印で示す。また、図6と図7においても同様の黒丸印で示す。

【0030】参考例1

実施例4における素子作成で、ポリアニリンPAni (PSS) 層を除いた素子を作成し、輝度を測定した。その結果、13 Vで最高輝度 11200 cd/m^2 であった。このものの電流密度—電圧特性の関係図は、図6に、輝度—電圧特性の関係図は、図7に、それぞれ白三角印で示す。

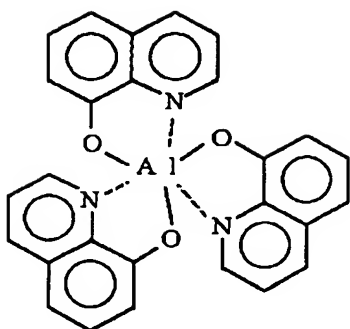
【0031】参考例2

実施例4における素子作成で、PVKを積層させた後アニル化せずそのままAlqを蒸着した。この素子に電圧を駆け輝度の測定を行ったところ、13 Vで最高輝度 5500 cd/m^2 であった。このものの電流密度—電圧特性の関係図を図8に、輝度—電圧特性の関係図を図9に、それぞれ白丸印で示す。

【0032】実施例7

多孔質化されたポリアニリン層を持つ素子の作成 (1)
実施例1で合成したポリアニリン水溶液PAni (PSS) 25部に対しポリエチレンオキシドPEO ($M_w = 8000$) 75部が入った水溶液を、前もって処理しておいたITO基板にスピコートし、200 Åの厚みになるよう成膜した。この薄膜は真空乾燥した後、ジクロロメタンを用いてポリエチレンオキシド (PEO) だけを除去了。除去の度合いについては、触針段差計 (Dektak 3ST 日本真空技術) で測定した。この様にできた多孔質化されたポリアニリンよりなる陽極バッファ層3の上に、ホール輸送層4としてN, N'-ジ (3-トリル) -N, N'-ジフェニルベンジン (以下TPDと略す) を 10^{-7} Torrの真空中で400 Å、次に電子輸送性発光層5として下記式

【化13】



で示される電子輸送性のトリス（８－キノリノラト）アルミニウム錯体（ Alq_3 ）を 600Å の厚みでそれぞれ蒸着して形成した。最後に、同じ真空状態で背面電極 6 の $Mg:Ag$ を $10:1$ の比率で共蒸着した。発光領域は、縦、横それぞれ 0.5cm の正形状とした。この有機エレクトロルミネッセント素子においてITO層 2 を陽極、 $Mg-Ag$ 層 6 を陰極として、直流電圧を印加してガラス基板 1 を通して発光を観察した。輝度はトプコン輝度計BM-8にて測定した。この時、素子からは緑色の発光が見られ、発光スペクトルから Alq_3 が発光していることを確認した。輝度は、 10V において最高輝度 14800cd/m^2 を示した。また最大蛍光効率を測定したところ、 8V にて 1.6lm/W であった（表1参照）。このものの電流密度－電圧特性の関係図を図10に、輝度－電圧特性の関係図を図11に、それぞれ黒丸印で示す。

【0033】実施例8

多孔質化されたポリアニリン層を持つ素子の作成（2）実施例1で合成したポリアニリン水溶液PAni（PSS）50部に対しポリエチレンオキシドPEO（ $M_w=8000$ ）50部が入った水溶液を用いた以外は、実施例7に従った。この時、素子からは緑色の発光が見られ、発光スペクトルから Alq_3 が発光していることを確認した。輝度を測定したところ、 10V にて最高輝度 14800cd/m^2 であった。また最大蛍光効率を測定したところ、 4V にて 2.1lm/W であった（表1参

照）。このものの電流密度－電圧特性の関係図を図10に、輝度－電圧特性の関係図を図11に、それぞれ白四角印で示す。

【0034】実施例9

多孔質化されたポリアニリン層を持つ素子の作成（3）実施例1で合成したポリアニリン水溶液PAni（PSS）75部に対しポリエチレンオキシドPEO（ $M_w=8000$ ）25部が入った水溶液を用いた以外は、実施例7に従った。この時、素子からは緑色の発光が見られ、発光スペクトルから Alq_3 が発光していることを確認した。輝度を測定したところ、 10V にて最高輝度 15000cd/m^2 であった。また最大蛍光効率を測定したところ、 4V にて 2.3lm/W であった（表1参照）。このものの電流密度－電圧特性の関係図を図10に、輝度－電圧特性の関係図を図11に、それぞれ白四角印で示す。

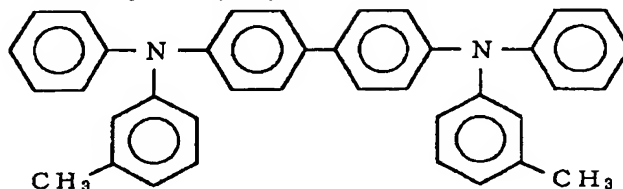
【0035】参考例3

実施例1で合成したポリアニリン水溶液PAni（PSS）のみを、前もって処理しておいたITO基板にスパインコートし 200Å の厚みになるよう成膜した。それから、これを真空加熱乾燥後ホール輸送層としてTPDを 400Å 、次に電子輸送性発光層の Alq_3 を 600Å の厚みにそれぞれ蒸着した。最後に、この上に背面電極の $Mg:Ag$ を $10:1$ の比率で共蒸着した。この時、素子からは緑色の発光が見られ、発光スペクトルから Alq_3 が発光していることを確認した。この素子の輝度を測定したところ、 15200cd/m^2 の最高輝度を示したが、この時の印加電圧は 11V であった。また最大蛍光効率を測定したところ、 7V にて 1.7lm/W であった（表1参照）。このものの電流密度－電圧特性の関係図を図10、図12に、輝度－電圧特性の関係図を図11、図13に、それぞれ白丸印で示す。

【0036】参考例4

ポリアニリン水溶液PAni（PSS）を使うことなく、前もって処理しておいたITO基板に下記式

【化14】



で示される正孔輸送性のN,N'-ビス（3-メチルフェニル）-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン（以下「TPD」という）を 10^{-6}Torr の真空下で 400Å の厚みで、次に電子輸送性発光層の Alq_3 を 600Å の厚みでそれぞれ蒸着した。最後に、この上に背面電極の $Mg:Ag$ を $10:1$ の比率で共蒸着した。この時、素子からは緑色の発光が見られ、発光スペクトルから Alq_3 が発光していることを確認した。この素子

の輝度を測定したところ、 15000cd/m^2 の最高輝度を示したが、この時の印加電圧も 11V であった。また最大蛍光効率を測定したところ、 5V にて 2.0lm/W であった（表1参照）。このものの電流密度－電圧特性の関係図を図12に、輝度－電圧特性の関係図を図13に、それぞれ黒三角印で示す。

【0037】

【表1】

		参考例4	参考例3	実施例9	実施例8	実施例7
ポリアニリン層		No PAni	PAni100%	PAni 75%	PAni 50%	PAni 25%
印加電圧	(V)	3	3	3	3	3
最高輝度	(cd/m ²)	15. 000	15. 200	15. 000	14. 800	14. 800
	(at V)	11	11	10	10	10
最大発光効率	(lm/W)	2. 0	1. 7	2. 3	2. 1	1. 6
	(at V)	5	7	4	4	8
η_{ex}	(%)	1. 4	1. 4	1. 5	1. 5	1. 4
	(at V)	10	10	10	10	10

【0038】

【発明の効果】(1) 本発明により新規な高分子錯体を提供できた。

(2) 本発明の新規高分子錯体を有機EL素子のホール輸送層の緩衝層として使用することにより、仕事関数を大きくして、ホールの注入効率を上げ、駆動電圧を下げることであった。

(3) 本発明の新規高分子錯体よりなる(ホール輸送層のための)緩衝層を多孔質とすることにより、ホール輸送層との接着性が向上でき、高分子錯体層の表面積が顕著に増大し、多くの電流を流すことができ、ホール注入効率が向上した。

(4) アニリング(熱処理)により、高分子錯体層の膜表面の平滑性が向上し、素子の電流密度を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】製造例1で得られたポリスチレンスルホン酸(PSS)の紫外線(345nm)吸収スペクトル図である。

【図2】製造例2で得られたスチレンスルホン酸/ビニルカルバゾール共重合体[P(SS-VK)]の紫外線(345nm)吸収スペクトル図である。

【図3】実施例の有機EL素子の積層構造を示す図である。

【図4】実施例4～6の有機EL素子の電流密度-電圧特性の関係図である。

【図5】実施例4～6の有機EL素子の輝度-電圧特性の関係図である。

【図6】参考例1と実施例6の有機EL素子の電流密度-電圧特性の関係図である。

【図7】参考例1と実施例6の有機EL素子の輝度-電圧特性の関係図である。

【図8】参考例2と実施例4の有機EL素子の電流密度-電圧特性の関係図である。

【図9】参考例2と実施例4の有機EL素子の輝度-電圧特性の関係図である。

【図10】参考例3、実施例7～9の有機EL素子の電流密度-電圧特性の関係図である。

【図11】参考例3、実施例7～9の有機EL素子の輝度-電圧特性の関係図である。

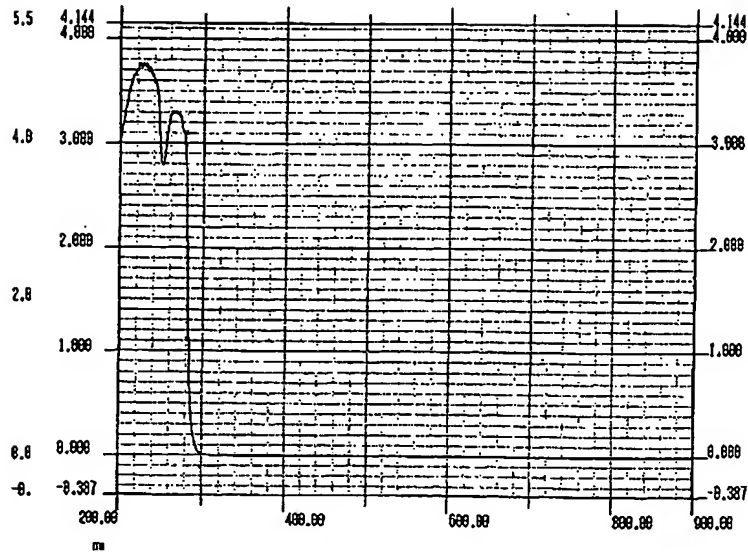
【図12】参考例3～4、実施例9の有機EL素子の電流密度-電圧特性の関係図である。

【図13】参考例3～4、実施例9の有機EL素子の輝度-電圧特性の関係図である。

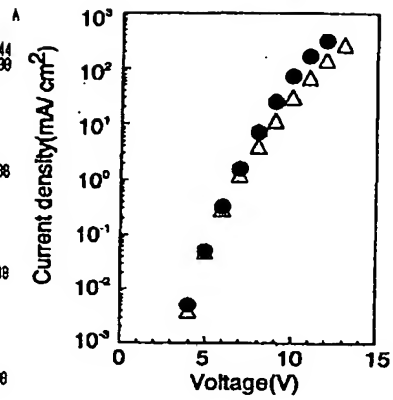
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 ITO
- 3 陽極バッファ層
- 4 ホール輸送層
- 5 電子輸送性発光層
- 6 陰極

【図1】

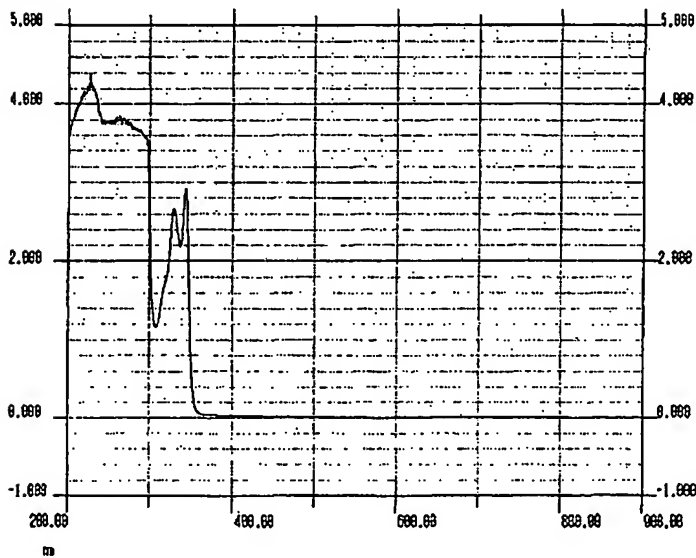


【図6】

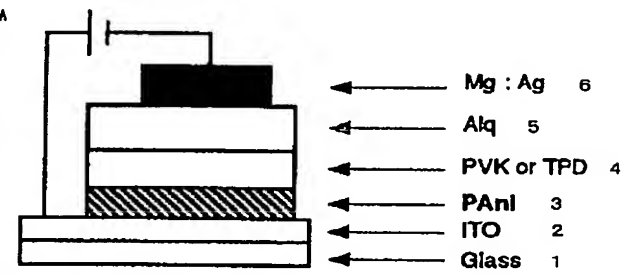


△ No PAH
 11200cd/m²(13V), 5.2cd/A(11V)
 ● PAH(PSS VK=7.3)
 13400cd/m²(12V), 5.3cd/A(11V)

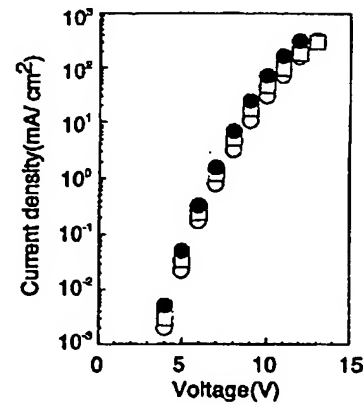
【図2】



【図3】

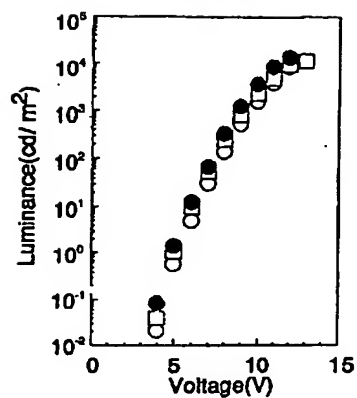


【図4】



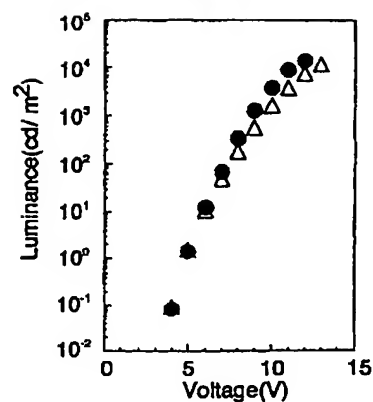
実施例4 ○ PAH(PSS)
 11300cd/m²(13V), 5.3cd/A(12V)
 実施例5 □ PAH(PSS VK=9.1)
 11300cd/m²(13V), 5.2cd/A(11V)
 実施例6 ● PAH(PSS VK=7.3)
 13400cd/m²(12V), 5.3cd/A(11V)

【図5】



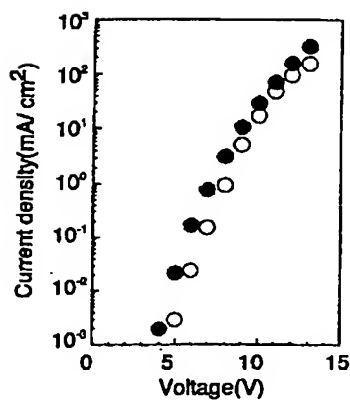
- 実施例4 : ○ PANi (PSS)
11300cd/m² (13V), 5.3cd/A (12V)
- 実施例5 : □ PANi (PSS:VK=9:1)
11300cd/m² (13V), 5.2cd/A (11V)
- 実施例6 : ● PANi (PSS:VK=7:3)
13400cd/m² (12V), 5.3cd/A (11V)

【図7】



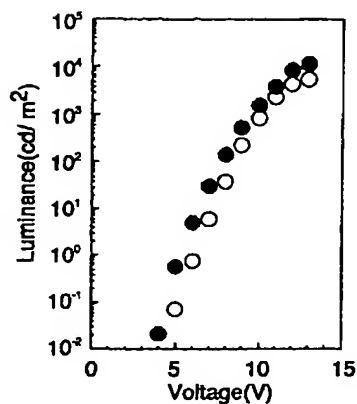
- 参考例1 : Δ No PANi
11200cd/m² (13V), 5.2cd/A (11V)
- 実施例6 : ● PANi (PSS:VK=7:3)
13400cd/m² (12V), 5.3cd/A (11V)

【図8】



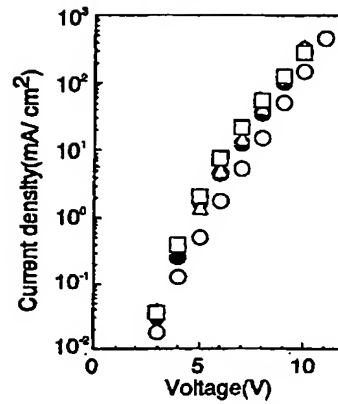
- PANi (PSS) No annealing
5500cd/m² (13V), 4.7cd/A (10V)
- PANi (PSS) Annealing
11300cd/m² (13V), 5.3cd/A (12V)

【図9】



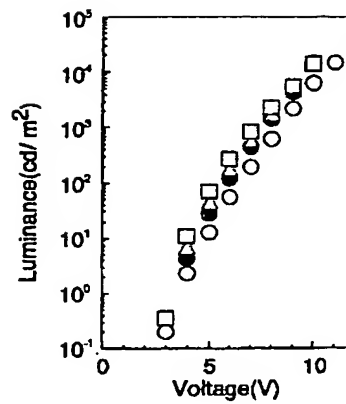
- 参考例2 : ○ PANi (PSS) No annealing
5500cd/m² (13V), 4.7cd/A (10V)
- 実施例4 : ● PANi (PSS) Annealing
11300cd/m² (13V), 5.3cd/A (12V)

【図10】



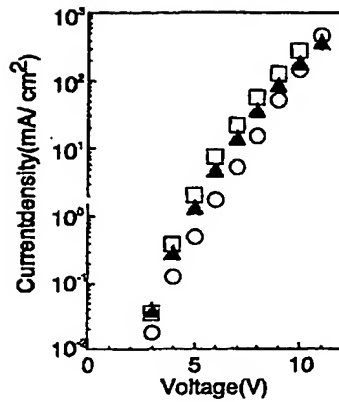
参考例3 : PEO 0% - ○ PAni 100% 15200cd/m² (11V), 4.5cd/A (10V)
 実施例9 : PEO 25% - □ PAni 75% 15000cd/m² (10V), 4.6cd/A (9V)
 実施例8 : PEO 50% - △ PAni 50% 14800cd/m² (10V), 4.5cd/A (9V)
 実施例7 : PEO 75% - ● PAni 25% 14800cd/m² (10V), 4.5cd/A (9V)

【図11】



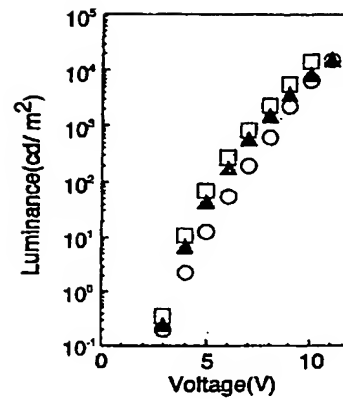
参考例3 : PEO 0% - ○ PAni 100% 15200cd/m² (11V), 4.5cd/A (10V)
 実施例9 : PEO 25% - □ PAni 75% 15000cd/m² (10V), 4.6cd/A (9V)
 実施例8 : PEO 50% - △ PAni 50% 14800cd/m² (10V), 4.5cd/A (9V)
 実施例7 : PEO 75% - ● PAni 25% 14800cd/m² (10V), 4.5cd/A (9V)

【図12】



参考例3 : ○ PAI 100% 15200cd/m²(11V), 4.5cd/A(10V)
 実施例9 : □ PAI 75% 15000cd/m²(10V), 4.6cd/A(9V)
 参考例4 : ▲ No PAI 15000cd/m²(11V), 4.6cd/A(10V)

【図13】



参考例3 : ○ PAI 100% 15200cd/m²(11V), 4.5cd/A(10V)
 実施例9 : □ PAI 75% 15000cd/m²(10V), 4.6cd/A(9V)
 参考例4 : ▲ No PAI 15000cd/m²(11V), 4.6cd/A(10V)

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 隆之
 長野県上田市常入1-7-43 エトワール
 上田1008

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB03 AB05 AB06 AB15
 CB01 DA00 DB03 EB00 FA01
 FA03
 4J002 BC12X BJ00X CM01W GP00
 GQ02
 4J043 PA02 QB02 QC02 RA02 SA05
 SB01 UA121 ZB21 ZB26
 ZB47

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.